

N° 683.891



Classification Internationale :

C 08 f / C 08 d

Brevet mis en lecture le :

19-1-1967

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET DE PERFECTIONNEMENT

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention relative à la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 8 juillet 1966 à 15 h. 45*

au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: AMERICAN CYANAMID COMPANY,
Wayne, New Jersey (Etats-Unis d'Amérique),
repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet de perfectionnement pour : Polymères résistant aux chocs et leur
préparation,

brevetés en sa faveur le 11 octobre 1963 sous le n° 638.546 ;
perfectionnement qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une de-
mande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 8 juil-
let 1965, n° 470.583 au nom de MM. J.K. Schmitt, J.F. Terenzi et
L.A. Landers dont elle est l'ayant droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 janvier 1967

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

683891

CASE 21 020
B 42 584
A.D.

M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui
d'une demande de

BREVET DE PERFECTIONNEMENT

au

brevet belge N° 638.546 du 11 octobre 1963

par la société dite :

AMERICAN CYANAMID COMPANY

pour :

" Polymères résistant aux chocs et leur préparation "

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique
le 8 juillet 1965 sous le N° 470.583 aux noms de Joseph Michael SCHWITT,
Joseph Francis TERENCE et Leo Augustine LANDERS.

L'invention concerne des compositions thermoplastiques améliorées caractérisées par leur transparence (transmission de la lumière), leur température de déformation, leur résistance au choc et leur coloration. Plus particulièrement,

5. elle a pour objet de nouvelles compositions de moulage thermoplastiques caractérisées par une résistance au choc et une température de déformation exceptionnellement élevées, leur coloration et leur transparence. Plus particulièrement encore, l'invention concerne de nouvelles compositions de moulage thermoplastiques constituées par des
- 10 mélanges de polybutadiène greffé et d'un polymère résineux à base de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylonitrile.

La préparation de compositions thermoplastiques à l'aide de mélanges de divers polymères et de latex de caoutchouc est bien connue. Des compositions de ce genre ont été préparées par divers procédés. On a en outre mélangé, par différents procédés, des copolymères d'esters de l'acide méthacrylique avec des latex de butadiène - styrène et de polybutadiène. Bien que les compositions connues possèdent une résistance au choc élevée ou une grande transparence, etc..., elles ne possèdent pas l'ensemble rare de propriétés des compositions de la présente invention. C'est-à-dire que ces compositions peuvent individuellement posséder une ou plus des propriétés mentionnées ci-dessus mais elles ne possèdent pas la totalité de ces propriétés et sont donc impropres aux utilisations de la présente invention.

La présente invention a donc pour objet la préparation de compositions thermoplastiques améliorées, caractérisées par leur transparence (transmission de la lumière), leur résistance au choc, leur température de déformation et leur coloration.

La présente invention a pour autre objet des nouvelles compositions de moulage thermoplastiques constituées de mélange d'un polymère résineux obtenu à partir de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylonitrile, et de polybutadiène sur lequel ont été greffés lesdits monomères.

On a découvert qu'il est possible de préparer les compositions de moulage thermoplastiques de la présente invention par mélange d'un polymère résineux et dur de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylonitrile avec

du polybutadiène sur lequel ont été greffés lesdits monomères. La concentration de ces derniers dans chacun des constituants du mélange étant bien définie. Ces compositions de moulage thermoplastiques ont des propriétés exceptionnelles particulièrement en ce qui concerne leur résistance au choc, leur coloration, leur transparence et leur température de déformation. On a constaté qu'elles possédaient la résistance au choc, la ténacité, la dureté, une excellente résistance chimique, un éclat exceptionnel, une température de déformation élevée, une transparence analogue à celle du verre et une faible coloration, l'ensemble de ces propriétés étant supérieur à celui des compositions de moulage commerciales. On produit les compositions par mélange d'un polymère qui est préparé par l'un quelconque des procédés connus, par exemple : polymérisation du méthacrylate de méthyle du styrène et de l'acrylonitrile en présence d'un catalyseur à radicaux libres tel que le peroxyde de benzoyle et d'un régulateur de polymérisation, à une température d'environ 10 à 120° C. On peut généralement employer les catalyseurs solubles dans l'eau, de même que les catalyseurs solubles dans le monomère, en quantités de l'ordre de 0,05 à 5 parties, en poids, des monomères employés.

On peut également employer un procédé de polymérisation en émulsion et utiliser tout en émulsionnant connu : composés tels que savons d'acide gras, savons de colophane, lauryl sulfate de sodium, émulsionnants non ioniques tels que polyéthoxyphénols alkylés, composés tels que sodium sulfosuccinate de dioctyle et similaire, en quantités de l'ordre de 1 à 8 % en poids, de préférence

de 4 à 5 % en poids, par rapport à la quantité de monomères employée.

On peut employer des régulateurs de polymérisation, par exemple des composés tels que les dérivés organiques du soufre : thioacides, mercaptans tels que benzylmercaptan, mercaptans aliphatiques possédant au moins 6 atomes de carbone tels qu'octylmercaptan, dodécylmercaptan et dodécylmercaptan tertiaire, mélanges de mercaptans tels que ceux obtenus à partir de l'alcool laurylique, la nitrohydrazine, les composés aminés, le tétrachlorure de carbone et tous autres modificateurs ou régulateurs de polymérisation connus. Il est toutefois préférable d'employer des alkylmercaptans peu solubles dans l'eau tels que le dodécylmercaptan, dans la proportion d'environ 0,01 à 5 % du poids des monomères.

On peut aussi ajouter au terpolymère, après polymérisation, des composés tels que stabilisants à la lumière, stabilisants à la chaleur, antioxydants, lubrifiants, plastifiants, pigments, charges, colorants, etc... sans nuire aux propriétés remarquables des nouvelles compositions de moulage.

On prépare également le polybutadiène greffé employé deuxième constituant des nouvelles compositions de moulage, par tout procédé de greffe par polymérisation connu.

Le polybutadiène doit être greffé avec environ 76 à 80 parties de méthacrylate de méthyle, 17 à 21 parties de styrène et 1 à 5 parties d'acrylonitrile afin d'obtenir, après mélange avec le polymère, des compositions possédant l'ensemble remarquable des propriétés mentionnées ci-dessus.

Le rapport polybutadiène/monomère doit être compris entre 2/1 et 3/1 et la proportion de polybutadiène dans la composition finale doit être de l'ordre de 5 à 30 %.

5 Le terpolymère doit contenir de 67 à 72 parties de méthacrylate de méthyle, de 18 à 22 parties de styrène et de 8 à 12 parties d'acrylonitrile, pour que la composition finale possède les propriétés mentionnées ci-dessus.

10 Pour former les nouvelles compositions de mouage, on peut mélanger le terpolymère et le polybutadiène greffé de toute manière connue, par exemple, avec un broyeur à boulets, des cylindres chauffés, par mélange en émulsion, etc.,.

15 Il est néanmoins préférable d'effectuer le mélange par préparation d'un courant de chacun des constituants, c'est-à-dire une solution de polymère et un latex caoutchouteux, sous une forme permettant leur dosage précis, dans les proportions voulues pour former la composition désirée, puis introduction de ces courants dans une
20 extrudeuse à dévolatilisation dans laquelle ils sont mélangés, débarrassés des matières volatiles et extrudés en un temps très court. Dans l'extrudeuse à dévolatilisation, le mélange est travaillé dans une chambre chauffée et sous vide, de manière que de nouvelles surfaces du mélange soient
25 continuellement et rapidement exposées au vide pour élimination du solvant monomère (et de l'eau si le caoutchouc est employé sous forme de latex) avant extrusion du produit. Le mot "dévolatilisation", employé ici, désigne l'étape dans laquelle la substance non polymère est éliminée
30 du mélange de la solution de résine et du latex ou de la

α

dispersion de caoutchouc. L'appareil qui dévolatilise et extrude simultanément le produit est de modèle courant, il comprend une chambre équipée d'une ou plusieurs vis disposées à faible distance de la paroi, de manière à
 5 mélanger la substance au passage, et au moins une chambre sans vide pour éliminer les constituants volatils. Le travail de la substance dans l'espace restreint entre vis et paroi réalise non seulement un mélange intime des constituants, mais dégage en outre une chaleur appréciable qui
 10 contribue à la dévolatilisation du mélange.

L'extrudeuse à dévolatilisation peut comprendre une ou plusieurs sections reliées entre elles, une au moins étant maintenue sous vide. Un traitement préférentiel comporte le travail de la substance pendant une durée totale
 15 d'environ une à cinq minutes dans une extrudeuse comprenant deux sections sous vide. Outre les sections sous vide, l'extrudeuse à dévolatilisation peut comprendre, à la suite de ces sections, une section à la pression atmosphérique, dans laquelle on peut incorporer à la composition
 20 divers modificateurs, plastifiants ou colorants volatils ou non qui seront extrudés avec elle.

Les sections sous vide de l'extrudeuse à dévolatilisation sont chauffées à des températures d'environ 110 à 245 ° C. et maintenues à une pression absolue d'environ 5 à 200 mm de mercure. La température de l'appareil
 25 chauffé par sections est de préférence maintenue entre environ 160 et 210 ° C. et le vide est maintenu de préférence à une pression absolue d'environ 5 à 90 mm de mercure. Quand les deux courants sont introduits dans l'extrudeuse, l'élévation de température provoque la volatilisa-
 30

tion de la substance non polymère. Simultanément, l'appareil étant maintenu à une pression inférieure à la pression atmosphérique, la substance volatile est chassée ou éliminée de la matière contenant le polymère. On doit noter que le présent procédé n'englobe pas la polymérisation des deux constituants de la nouvelle composition pendant l'étape du mélange, mais que le fait d'opérer le mélange dans une extrudeuse à dévolatilisation constitue plutôt une étape de mélange combinée avec l'élimination des matières volatiles des deux constituants. En effet, le passage rapide des constituants dans l'appareil n'aboutit à aucune polymérisation appréciable, étant donné la rapidité de l'étape.

On peut introduire les courants de chacun des constituants dans l'extrudeuse à dévolatilisation, sous forme de dispersion, de solution, d'émulsion ou de latex, tout solvant connu du polymère et du caoutchouc greffé pouvant être employé. On peut, par exemple, employer le benzène, le toluène, le xylène, les esters aliphatiques, le naphthalène, le tétrahène, le trichlorobenzène, la diméthylformamide, etc...

On peut aussi, quand le caoutchouc est mélangé sous forme de solution plutôt que sous forme de latex, employer comme solvant à la fois du terpolymère et du polybutadiène greffé, l'un des monomères constituant la majeure partie du terpolymère.

Au fur et à mesure que le mélange est travaillé dans l'extrudeuse à dévolatilisation, les matières volatiles que contiennent les constituants sont totalement éliminées sous l'effet de la chaleur dégagée par le tra-

de

vail mécanique de la vis de dévolatilisation, sous vide.
Cette technique permet une telle amélioration du taux de
diffusion, qu'on élimine pratiquement 100 % des matières
volatiles indésirables, ce qui permet d'obtenir des com-
5 positions de moulage ayant une grande résistance au choc
et pratiquement exemptes de toutes impuretés.

Les nouvelles compositions de moulage de la pré-
sente invention ont une température de déformation sous
une charge (18,5 Kg/cm²) supérieure à 75 ° C., elles trans-
10 mettent au moins 85 % de la lumière, leur indice de cou-
leur jaune est de 20 % et moins, et leur résistance au
choc IZOD est d'au moins 0,02 kgm/cm pour une teneur en
polybutadiène de 5 % et d'au moins 0,15 kgm/cm pour une
teneur en polybutadiène de 20 %.

15 Le taux de transmission de la lumière et l'indi-
ce de couleur jaune ont été mesurés sur des feuilles soli-
des; moulées à partir des compositions, ayant une épaisseur
de 6,3 mm.

Cet ensemble rare et inattendu de propriétés,
20 joint aux propriétés caractéristiques de ces compositions
constituent la nouveauté des produits de l'invention.

Ces propriétés permettent de transformer les
compositions en articles manufacturés dont la réalisation
passait jusqu'à présent pour impossible. Les compositions
25 peuvent, par exemple, être transformées par moulage, par
soufflage, moulage par compression, moulage sous vide,
etc..., en articles qui sont utilisés dans la conservation
ou le transport de nombreux produits commerciaux d'emploi
à la fois industriels et ménagers.

30 La présente invention sera mieux comprise à

Exemple 1.

On a mélangé, dans un laminoir à deux cylindres, sept parties de caoutchouc de polybutadiène, sous forme de latex de caoutchouc à 50 % de matières solides, comprenant 2,5 parties de caoutchouc et une partie de méthacrylate de méthyle, styrène et acrylonitrile, polymérisée par greffe dans le rapport de 78/19/3 respectivement avec 93 parties d'un terpolymère de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylonitrile 71/19/10.

La feuille formée à partir de la composition obtenue a les propriétés suivantes : résistance au choc IZOD (sur éprouvette entaillée) 0,02 kgm/cm ; Température de déformation sous charge (18,5 kg/cm²) 76° C ; transmission de la lumière 85 % ; indice de jaune 20 %. Le taux de transmission de la lumière et l'indice de jaune ont été mesurés sur une feuille moulée de 6,3 mm d'épaisseur.

Exemple 2.

On a opéré comme dans l'exemple 1, excepté qu'on a mélangé 14 parties de polybutadiène greffé avec 86 parties de terpolymère. Les propriétés de la composition obtenue sont les suivantes. Résistance au choc IZOD (éprouvette entaillée) 0,05 kgm/cm; température de déformation sous charge (18,5 kg/cm²) 75°C, transmission de la lumière 85 % ; indice de jaune 20 %.

Exemple 3

Suivant le mode opératoire de l'exemple 1, on a mélangé 21 parties de polybutadiène greffé avec 79 par-

ties du terpolymère. Les propriétés des articles moulés à partir de la composition obtenue sont les suivantes :
résistance au choc IZOD (éprouvette entaillée) 0,10 kgm/cm;
température de déformation sous charge (18,5 kg/cm²) 75°C;
transmission de la lumière 85 %, indice de jaune 18 %.

Exemple 4

Suivant le mode opératoire de l'exemple 1 on a mélangé 28 parties de caoutchouc greffé avec 72 parties de terpolymère. La composition obtenue a les propriétés suivantes. Résistance au choc IZOD (éprouvette entaillée) 0,15 kgm/cm ; température de déformation sous charge (18,5 kg/cm²) 75° C ; transmission de la lumière 85 %; indice de jaune 16 %.

Toujours avec le même mode opératoire, on a fait varier à la fois dans le terpolymère et dans le caoutchouc greffé les concentrations de méthacrylate de méthyle, de styrène et d'acrylonitrile. On a en outre remplacé le polybutadiène par un caoutchouc de butadiène/styrène (71/29). Les résultats dus à ces modifications figurent dans le tableau 1 ci-dessous.

T A B L E A U I

| Exemple | Terpolymère | | | Polybutadiène greffé | | | de % caout-chouc | rap-port PB/M | température de déformation (13,5kg/cm ²) | indice de jaunissement | transmission de la lumière | résistance au choc (épreuve de entaillement) |
|----------------------------------|-------------|------------|------------|----------------------|----------|---------|------------------|---------------|--|------------------------|----------------------------|--|
| | MMA | ST | AN | MMA | ST | AN | | | | | | |
| 5 | 72 parties | 18 parties | 10 parties | 80 part. | 17 part. | 3 part. | 5% | 2,5/1 | 79°C | 16% | 85% | 0,03 kg/cm |
| 6 | 67 | 22 | 11 | 76 | 20 | 4 | 20% | 2/1 | 77°C | 20% | 85% | 0,16 kg/cm |
| 7 | 72 | 20 | 8 | 78 | 21 | 1 | do | 3/1 | 76°C | 20% | 87% | 0,129 kg/cm |
| 8 comp | 76 | 18 | 6 | 80 | 17 | 3 | do | 2,5/1 | 75°C | 20% | 70% | 0,129 kg/cm |
| 9 comp | 60 | 26 | 14 | 72 | 21 | 7 | do | do | 75°C | 24% | 72% | 0,138 kg/cm |
| 10 comp | 67 | 25 | 8 | 74 | 25 | 1 | do | do | 76°C | 18% | 73% | 0,124 kg/cm |
| 11 comp | 72 | 15 | 13 | 80 | 13 | 7 | do | do | do | 22% | 75% | 0,133 kg/cm |
| 12 comp | 67 | 18 | 15 | 76 | 15 | 9 | do | do | 75°C | 25% | 82% | 0,14 kg/cm |
| 13 comp | 72 | 24 | 4 | 80 | 20 | 0 | do | do | 72°C | 20% | 76% | 0,06 kg/cm |
| butadiène/styrène greffé (71/29) | | | | | | | | | | | | |
| 14 comp | 46 | 44 | 10 | MMA | ST | AN | 20% | 2,5/1 | 75°C | 20% | 71% | 0,128 kg/cm |
| | | | | 48 | 47 | 5 | | | | | | |
| 15 comp | 71 | 19 | 10 | 78 | 19 | 3 | 5% | do | 76°C | 20% | opacité | 0,01 kg/cm |

Code = MMA = méthacrylate de méthyle
 ST = styrène
 AN = acrylonitrile

PB = polybutadiène
 M = monomères
 comp = composition

REVENDEICATIONS.

- 1) Composition de moulage possédant une température de déformation sous charge ($18,5 \text{ kg/cm}^2$) supérieure à 75°C , un taux de transmission de la lumière d'au moins 85%, un indice de couleur jaune de 20% et moins, et une résistance au choc IZOD d'au moins $0,02 \text{ kgm/cm}$ pour une teneur en caoutchouc de 5%, et d'au moins $0,15 \text{ kgm/cm}$ pour une teneur en caoutchouc de 20%, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange de (A) 70 à 95% d'un terpolymère résineux, dur, constitué d'environ 67 à 72 parties de méthacrylate de méthyle, 18 à 22 parties de styrène et 8 à 12 parties d'acrylonitrile, avec (B) 5 à 30% de polybutadiène greffé avec environ 76 à 80 parties de méthacrylate de méthyle, 17 à 21 parties de styrène et 1 à 5 parties d'acrylonitrile, le rapport du polybutadiène au monomère dans (B) étant d'environ 2:1 à 3:1.
- 2) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit terpolymère (A) est un terpolymère constitué de 71 parties de méthacrylate de méthyle, 19 parties de styrène et 10 parties d'acrylonitrile et le constituant (B) est du polybutadiène greffé avec 78 parties de méthacrylate de méthyle, 19 parties de styrène et 3 parties d'acrylonitrile.
- 3) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le polybutadiène et le caoutchouc sont respectivement dans un rapport de 2,5 à 1.
- 4) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient 95% de (A) et 5% de (B).
- 5) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient 90% de (A) et 10% de (B).
- 6) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient 80% de (A) et 20% de (B).

- 7) Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la composition contient 75% de (A) et 25% de (B).
- 8) Procédé pour la préparation d'une composition de moulage possédant une température de déformation sous charge ($18,5 \text{ kg/cm}^2$) supérieure à 75°C , un taux de transmission de la lumière d'au moins 85%, un indice de couleur jaune de 20% et moins, et une résistance au choc IZOD d'au moins $0,02 \text{ kgm/cm}$ pour une teneur en caoutchouc de 5%, et d'au moins $0,15 \text{ kgm/cm}$ pour une teneur en caoutchouc de 20%, caractérisé en ce qu'on mélange physiquement (A) 70 à 95% d'un terpolymère résineux, dur, constitué d'environ 67 à 72 parties de méthacrylate de méthyle, 18 à 22 parties de styrène et 8 à 12 parties d'acrylonitrile, avec (B) 5 à 30% de polybutadiène greffé avec environ 76 à 80 parties de méthacrylate de méthyle, 17 à 21 parties de styrène et 1 à 5 parties d'acrylonitrile, le rapport du polybutadiène au monomère dans (B) étant d'environ 2:1 à 3:1.
- 9) Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que ledit polymère (A) est un terpolymère constitué de 71 parties de méthacrylate de méthyle, 19 parties de styrène et 10 parties d'acrylonitrile et le constituant (B) est du polybutadiène greffé avec 78 parties de méthacrylate de méthyle, 19 parties de styrène et 3 parties d'acrylonitrile.
- 10) Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le polybutadiène et le caoutchouc sont respectivement dans un rapport de 2,5 à 1.
- 11) Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la composition contient 95% de (A) et 5% de (B).
- 12) Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la composition contient 90% de (A) et 10% de (B).
- 13) Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la composition contient 80% de (A) et 20% de (B).

883891

- 14 -

14) Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la composition contient 75% de (A) et 25% de (B).

15) Articles moulés ou mis en forme obtenus par le procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 8 à 14 et/ou à l'aide de la composition de moulage suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 7.

BRUXELLES, le 8 juillet 1966
P. P. *American Cyanamid Company*
P. P. *VALE* *HAEGHEN*

